

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE CIS-TRANS-ISOMEREN VON SCHIFF-BASEN AUF GRUND DES ABSORPTIONSSPEKTRUMS

Von J. HIRES und J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 2. Juni 1956)

Am Grunde der Absorptionsspektren haben wir untersucht, ob eine photochemische Isomerisation der Schiff-Basen durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht durchzuführen sei. Zu diesem Zwecke haben wir die Absorptionskurven der im Finstern bereiteten, sowie der mit einer Quecksilberlampe bestrahlten Lösungen ausgemessen. Die Untersuchungen erstreckten sich auch auf Schiff-Basen, die im kristallinen Zustand unter Ultraviolettbestrahlung eine reversible Farbenänderung zeigen.

## Einleitung

Bei Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen ist die *cis-trans*-Isomerie eine bekannte Erscheinung. Diese Isomere können wegen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Absorptionskurve, usw.) infolge ihres Energiegehaltes hinsichtlich ihrer relativen Stabilität und auch ihrer biologischen Wirkungen Unterschiede aufweisen.

Bei Schiff-Basen mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen ist — in Analogie zu anderen  $C=N$ -Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen (z. B. Oximen) — die Annahme der Existenz einer *cis-trans*-Isomerie berechtigt. MANCHOT, FURLONG u. a. [1], [3], [24] ist es angeblich gelungen, *syn*- und *anti*-Modifikationen gewisser Schiff-Basen darzustellen. Diese Angaben sind auch von einigen Monographien übernommen worden [14]; gleichzeitig finden sich aber auch Mitteilungen, in denen behauptet wird, dass die von den obigen Autoren dargestellten Modifikationen nicht Stereoisomere, sondern polymorphe Verbindungen sind [12], [19].

Von einigen Schiff-Basen haben auch wir feststellen können, dass es möglich ist, kristalline Modifikationen in zwei verschiedenen Farben und mit verschiedenen Schmelzpunkten herzustellen. Wird die eine dieser Modifikationen der Wirkung von Sonnenlicht oder einer Quecksilberlampe ausgesetzt, so geht sie in die andere Modifikation über, um sich im Dunkeln wieder in das Ausgangsprodukt umzuwandeln. Es erhob sich nun die Frage, ob diese reversible Umwandlung, die im festen, kristallinen Aggregatzustand vor sich geht, auch in gelöstem Zustande möglich ist. Gleichzeitig können von den meisten Schiff-Basen nur Modifikationen mit nur einem Schmelz- bzw. Siedepunkt und von nur einer Farbe hergestellt werden. Es ist möglich, dass diese ein Gemisch der Stereoisomeren stabiler Zusammensetzung enthalten, oder entsteht infolge der Energieverhältnisse immer nur die stabilere Modifikation.

Die bisherigen Untersuchungen über die räumliche Anordnung der Schiff-Basen sprechen dafür, dass sowohl die flüssigen, aliphatischen Derivate als auch die kristallinen in der Lösung *trans*-Struktur haben [9], [11], [20].

Die Bestimmungen einiger Dipolmomente und auch andere Untersuchungsmethoden lassen aber vermuten, dass *cis*- und *trans*-Modifikationen nebeneinander vorhanden sind [5], [29].

Den spektroskopischen Untersuchungsmethoden kommt bei der Identifizierung einiger Isomere insbesondere in Fällen eine grosse Bedeutung zu, wo im Molekül mehrere Doppelbindungen enthalten sind und so die Möglichkeit mehrerer Isomere besteht. Sind die Absorptionskurven der einzelnen Isomeren verschieden, so gibt die Absorptionsanalyse der Lösung vor und nach der Konversionsreaktion abweichende Absorptionsspektren. Es besteht auch die Möglichkeit, das Verhältnis oder die Umwandlungsgeschwindigkeit der entstandenen isomeren Modifikationen zu berechnen [4]. Wir haben versucht, bei einigen Schiff-Basen die bisher üblichen Konversionsmethoden anzuwenden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die *cis-trans*-Isomerisation auf drei Wegen zu verwirklichen: auf thermischem bzw. katalytischem Wege und durch Bestrahlung mit Licht gegebener Energie. Im Verlaufe chemischer Reaktionen entsteht gewöhnlich die stabilere, d. h. weniger energiereiche Modifikation. Sind beide Modifikationen genügend stabil, so muss bei der Konversionsreaktion der eine Energiedamm überwunden werden, damit die Isomerisation stattfinden kann. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist in der Regel die *trans*-Modifikation von niedrigerem innerem Energiegehalt und somit stabiler, während die *cis*-Form labiler ist. Eine Ausnahme hiervon bilden Verbindungen, bei denen intramolekulare Brückenbindung oder sterische Ursachen die relative Stabilität einer der Modifikationen bestimmen [8], [23], [26], [27].

Bei der thermischen *cis-trans*-Umwandlung entsteht stets die stabilere Modifikation. Nach den kinetischen Untersuchungen sind zwei Typen zu unterscheiden. Bei dem einen beträgt die Aktivierungsenergie etwa 45 Kcal/Mol und die Grössenordnung des Frequenzfaktors der ARRHENIUS-Gleichung beträgt cca.  $10^{11}$ ; bei dem anderen Typ beträgt die Aktivierungsenergie cca. 25 Kcal/Mol und der Frequenzfaktor  $10^4$  [21], [28], [30].

Auch auf die Wirkung von Katalysatoren wird die Reaktion in Richtung der stabileren *trans*-Form verschoben. Die gebräuchlichsten Katalysatoren sind die Halogene und Haloidsäuren. Einer neuesten Theorie zufolge ist der Mechanismus mit der Entstehung eines Zusammenstosskomplexes zwischen katalysiertem Molekül und Katalysator zu erklären [15].

Die photochemische Konversion ist nicht als ein durch das Licht katalysierter Prozess zu werten, da er sukzessive Bestrahlung erfordert und gewöhnlich die energiereichere, d. h. labilere Modifikation (*cis*) entsteht. Zur Konversion erweisen sich immer die Photonen von einer solchen Frequenz am geeignetsten, die dem ersten Absorptionsbanden-Maximum des stabilen Isomers — von den langen Wellen her gerechnet — entsprechen. Die Stabilität der entstandenen labileren Modifikation kann in der Lösung so gering sein, dass sie alsbald nach der Bestrahlung wieder in die stabile Form umgewandelt wird [4], [6], [7]. Die photochemische Isomerisationsgeschwindigkeit nimmt mit der Konjugation des Moleküls zu und ist oft vom Lösungsmittel abhängig. Im Falle höher konjugierter Systeme kann schon auf die Wirkung diffusen Lichtes eine partielle Konversion stattfinden [5], [18]. Den Untersuchungen zufolge kommt es auf die

Wirkung der Lichtbestrahlung zu einer Anregung der *trans*-Moleküle aus dem Grundzustand auf höhere Energieniveaus. Ein Teil von ihnen wird während der Fluoreszenz deaktiviert und fällt in den ursprünglichen Zustand zurück. In dem anderen Teil wird die Elektronen-Anregungsenergie in Rotations- und Vibrationsenergie umgewandelt, wodurch sie ihren *trans*-Charakter verlieren und bis auf den *cis*-Zustand sinken [2], [16], [22], [25].

Wenn in dem Grundzustand eines Moleküls zwei stereoisomere Modifikationen möglich sind, so sind dieselben unter entsprechenden Energieverhältnissen in festem, gelöstem oder im Dampfzustand nachweisbar. Die Isolierung der einzelnen Isomere ist mittels Löslichkeit, fraktionierter Kristallisierung oder Adsorption möglich.

### Untersuchungsmethoden

Wir gingen von frisch umkristallisierten oder destillierten Präparaten aus und führten die Untersuchungen in zweierlei Lösungsmitteln durch: 96%igem Äthanol und absolutem Hexan. Die Lösungen der beiden Solventen wurden auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt: in dem einen Falle nahmen wir die Lösung im Dunkeln vor, im andern wurde die Lösung 5–6 Stunden im Quarzrohr mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. So standen uns von jeder untersuchten Verbindung vier Lösungen zur Verfügung: zwei alkoholische, von denen die eine der Lichtwirkung ausgesetzt gewesen war und eine unbelichtete, und ferner zwei Hexanlösungen, unter den gleichen Bedingungen angefertigt.



Fig. 1



Fig. 2

Zunächst wurde das Spektrum der im Dunkeln hergestellten Lösungen aufgenommen, wobei die Messungen immer von den niedrigeren Frequenzen angesetzt wurden. Darauf wurden die der Lichtwirkung ausgesetzten Lösungen untersucht. Nach schnellem Einfüllen der Lösungen in Küvetten bestimmten wir die molaren Extinktionswerte an denjenigen Maximum- und Minimum-Stellen, die wir bei der Messung der im Dunkeln hergestellten Lösungen erhalten hatten.

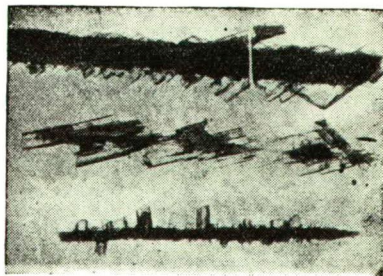


Fig. 3

Die Absorptionskurven wurden mit Hilfe des D. U. Beckmanschen Spektrophotometers bei  $d = 1$  cm Schichtdicke aufgenommen.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass Unterschiede in den Absorptionskurven von im Dunkeln gehaltenen und bestrahlten Lösungen nicht zu beobachten sind. Die Absorptionskurve der aliphatischen Schiff-Basen erfährt nach längerem Stehen in gelöstem Zustand eine Veränderung. Dies ist aber die Folge einer Di- oder Polymerisation, was am einfachsten z. B. durch Molrefraktionsmessungen zu beweisen ist. Nach längerer Bestrahlung (7–8 Stdn.) konnte eine Abweichung auch im Falle von 2-Oxybenzalanilin und *p*-Nitrobenzal-*p*'-nitranilin registriert werden. Diese Veränderung tritt aber auch im Dunkeln ein, ist also nicht der *trans* → *cis*-Umwandlung zuzuordnen.

Von den phototropen Verbindungen hat sich der 2-Oxybenzal-*p*-amino-benzoesäureäthylester als am charakteristischsten erwiesen. Von diesem waren zwei Modifikationen bekannt: die bei 87,5° C schmelzende gelbe (Fig. 1) und die bei 83° C schmelzende rote Modifikation (Fig. 2). Die gelbe davon geht nach Bestrahlung mit der Quarzlampe (Sonnenlicht) in die rote Form über, um sich im Dunkeln wieder in die gelbe zurückzuverwandeln. Unter nahezu isothermen Kristallisationsbedingungen gelang es uns auch, aus 10–13%-iger Lösung eine dritte (Fig. 3), bei 83° C schmelzende, gelbe Modifikation herzustellen, die sich als schwächer phototrop erwies als die bei 87,5° C schmelzende gelbe Modifikation.

Die Absorptionskurven der drei Modifikationen in Hexan und in Äthanol, sowie vor und nach der Bestrahlung, stimmen vollkommen überein, so dass

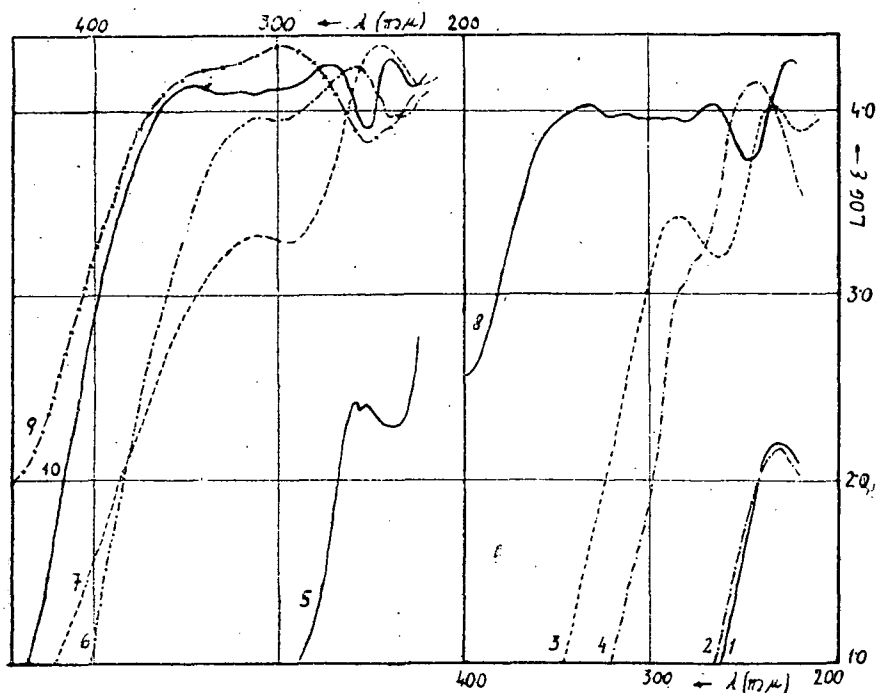


Fig. 4

ihr Phototropismus dem festen, kristallinen Aggregatzustand zugeordnet ist. Bei den untersuchten Verbindungen wurde auch die thermische und katalytische ( $J_2$ ) Wirkung geprüft, jedoch führte auch diese Methode zu den gleichen Ergebnissen.

In der folgenden Tabelle geben wir die Absorptionskurven der Verbindungen in alkoholischer Lösung (Fig. 4) bei denjenigen Maximum- und Minimum-Stellen an, bei denen die Messungen vorgenommen worden waren.

Tabelle 1

No	Maximum ( $\lambda m\mu$ )			Minimum ( $\lambda m\mu$ )		
	1	2	3	1	2	3
1.	233 (2,19)					
2.	233 (2,16)					
3.	287 (3,42)	235 (4,03)		265 (3,22)	220 (3,90)	
4.	288 (3,00)	280 (3,18)	246 (4,16)			
5.	259 (2,44)	254 (2,43)		256 (2,39)	236 (2,30)	
6.	312 (3,97)	262 (4,24)		300 (3,95)	232 (3,96)	
7.	310 (3,35)	246 (4,38)		394 (3,30)	222 (4,15)	
8.	336 (4,02)	268 (4,05)	227 (4,28)	321 (3,96)	281 (3,94)	247 (3,75)
9.	340 (4,23)	300 (4,34)		316 (4,29)	254 (3,83)	
10.	350 (4,15)	274 (4,24)	239 (4,29)	332 (4,09)	252 (3,86)	224 (4,12)

Anmerkungen: 1. Buthylden-buthylamin; 2. Isobuthylden-buthylamin; 3. Buthylden-anilin; 4. Bezylden-buthylamin; 5. Phenylacetylden-buthylamin; 6. Benzalanilin; 7. Acetophenonanilin; 8. o-Oxybenzalanilin; 9. p-Nitrobenzol-p'-nitranilin; 10. o-Oxybenzal-p'-aminobenzoessäureäthylester.

### Deutung der Ergebnisse

Als Dipolmoment für die Schiff-Basen ergibt sich nach den Messungen von EVERARD und SUTTON 1,57 D, welches durch die Kettenlänge nur in geringem Masse beeinflusst wird ( $\pm 0,06$  D) [9]. Gleichfalls 1,57 D, ergab sich auch für das Dipolmoment des aromatischen Benzalanilins. Wichtig für die Beweisführung der Konfiguration ist das Moment der p-p'-Derivate. Wenn im

Benzalanilin ein X-Radikal in p-p'-Stellung substituiert wird und die Verbindung über eine *trans*-Struktur verfügt, so muss sich für das Dipolmoment — da die Dipolmomente der beiden C—X-Bindungen antiparallel sind — ein D-Wert von 1,57 ergeben. Im Falle des *p*-Chlorbenzal-p'-chloranilins haben GAOUCK und LE FÉVRE [10] tatsächlich 1,56—1,57 D. gemessen, während sich beim *p*-Nitrobenzal-p'-nitranilin 3,56 D. ergab [19]. Dieser D-Wert von 3,56 liegt zwischen dem für die *cis*-Struktur berechneten (5,50 D) und dem für die *trans*-Struktur gefundenen Wert (1,57 D). Hieraus folgt, dass beim *p*-Nitrobenzal-p'-nitranilin ein Gemisch der *trans*- und *cis*-Modifikation zugegen ist. Bei den 2-Oxy-Derivaten wird die *trans*-Modifikation durch das in ortho Stellung befindliche Hydroxyl infolge Brückenbindung stabilisiert [17]. Auf Grund all dieser Tatsachen wäre zu erwarten gewesen, dass auf die Wirkung der Bestrahlung eine *trans* → *cis*-Konversion stattfindet bzw. beim *p*-Nitrobenzal-p'-nitranilin das Gleichgewicht in Richtung der *cis*-Modifikation verschoben werde. Dies war aber nicht der Fall, so dass darauf geschlossen werden kann, dass bei den untersuchten Verbindungen die labilere Modifikation entweder nicht herstellbar ist (zumindest nicht mit den üblichen Methoden) oder aber eine *cis-trans*-Isomerie nicht möglich ist.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei sämtlichen untersuchten Verbindungen die Stelle des Maximums und Minimums der Absorptionskurven der *cis*- und *trans*-Modifikation, sowie auch deren Intensität identisch seien.

Die Ergebnisse unserer Versuche legen wir folgendermassen aus: Wenn es beim Molekül bei Raumtemperatur zwei stereoisomere Modifikationen unterscheiden lässt, so unterscheiden sie sich voneinander durch ihren Energiegehalt. Bei der Drehung um die Doppelbindung sind zwei Drehungswinkel möglich, bei denen der innere Energiegehalt des Moleküls ein Minimum hat, aber die beiden Minima sind bezüglich des relativen Energiegehaltes nicht äquivalent. In der Konversionsreaktion wird das Molekül von dem einen Energieminimum über ein Maximum in das andere Energieminimum übergeführt. Da die Minimumstellen nicht äquivalent sind (der Energiegehalt des *trans*-Moleküls ist niedriger als der des *cis*-Moleküls), müssen dem Molekül beim *trans* → *cis*-Übergang grössere Energiemengen zugeleitet werden als beim *cis* → *trans*-Übergang. Übersteigt die den einzelnen Übergängen entsprechende Energie 25 Kcal/Mol, so werden die beiden Modifikationen durch eine genügend hohe Energie getrennt und werden so bei Zimmertemperatur stabilisiert. Eine Stereoisomerie ist unmöglich, wenn die beiden Energieminima gleichwertig sind. Der relative Energiegehalt der beiden Modifikationen kann sich aber auch so gestalten, dass der innere Energiegehalt der labileren Modifikation bei Zimmertemperatur nur um einen sehr kleinen Wert, der der stabilen Modifikation aber um einen sehr grossen Wert niedriger ist als der Energiewall. Das heisst, die dem *cis* → *trans*-Übergang entsprechende Aktivierungsenergie sehr gering (niedriger als 25 Kcal/Mol), die des *trans* → *cis*-Überganges aber gross ist (mehr als 45 Kcal/Mol). In diesem Falle ist das labilere Isomer nur bei entsprechend niedriger Temperatur nachweisbar. Da die Dipolmomentmessungen eine *trans*-Struktur erwiesen haben, wird infolgedessen der letztere Fall wahrscheinlich. Jedenfalls erheischt das Problem weitere, hauptsächlich bei niedrigen Temperaturgraden durchzuführende Untersuchungen.

Es erhebt sich die Frage, ob in gewissen Fällen eine Vergrösserung des Valenzwinkels des Stickstoff-Phenylradikals auf 180° möglich ist, wo näm-

lich eine *cis-trans*-Isomerie ausgeschlossen ist. In diesem Falle wäre der beim *p*-Nitrobenzal-*p'*-nitranilin gefundene 3,56 D. Wert für real zu halten. Dies ist aber nicht wahrscheinlich, da in diesem Falle ja auch die *trans*-Konfiguration nicht zu beweisen wäre.

Das phototrope Verhalten des 2-Oxibenzal-*p'*-aminobenzoesäureäthylesters kann der *cis-trans*-Isomerie nicht zugeordnet werden, da das Phänomen ausschliesslich in festem, kristallinem Aggregatzustande in Erscheinung tritt. Dies folgt aus der Identität des Absorptionsspektrums, sowie dem Umstand, dass röntgenographisch nur die rote Modifikation kristalliner, die gelbe aber amorpher Natur ist (im Druck befindliche Angaben).

GHEORGIU [13] erklärt den Phototropismus mit einer Mesomerie. Infolge der im Molekül befindlichen polaren Radikale ist die Farbe der Verbindung eine Folge der Superposition der Grenzformen und so ist die Farbe des bestrahlten oder nicht bestrahlten Moleküls von dem Übergewicht einiger mesomerer Grenzformen abhängig. Diese Erklärungsweise ist nicht akzeptabel, weil dann die verschiedenen elektromeren Grenzformen isolierbar wären. An anderer Stelle nimmt GHEORGIU an, dass die Doppelbindungen oder ihre chromophoren Elektronen — auf die Einwirkung von Licht aufgelockert — ein Biradikal mit parallelen Spins bilden. Diese Hypothese wird aber widerlegt durch den Umstand, dass die magnetische Suszeptibilität der phototropen Modifikation durch die Bestrahlung nicht verändert wird.

\* \* \*

Wir sagen Prof. Á. KISS für die beständige gefällige Unterstützung unserer Arbeit vielen Dank.

#### Literatur

- [1] Anselmino, O.: Ber., **41**, 621 (1907).
- [2] Bonhoeffer, K. F., P. Harteck: Grundlagen der Photochemie, T. Steinkopff, Dresden (1933).
- [3] Brewster, C. M., L. H. Millam: J. Am. Chem. Soc., **55**, 763 (1933).
- [4] Brode, W. R., H. J. Gould, G. M. Wyman: J. Am. Chem. Soc., **74**, 4641 (1952),
- [5] Brode, W. R., H. J. Gould, G. M. Wyman: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1856 (1953),
- [6] Cook, A. H.: J. Chem. Soc., 876 (1938).
- [7] Cook, A. H., D. G. Jones: J. Chem. Soc., 1309 (1939).
- [8] Dokunichen, N., E. Levin: Doklad. Akad. Nauk. U. S. S. R., **35**, 110 (1942).
- [9] Everard, K. B., L. E. Sutton: J. Chem. Soc., 2318 (1949).
- [10] Le Fèvre, R. J. W.: Dipole Moments, Methuen & Co. Ltd. London, 79 (1948).
- [11] Gaouck, V., R. J. W. Le Fèvre: J. Chem. Soc., 741 (1938).
- [12] Gaouck, V., R. J. W. Le Fèvre: J. Chem. Soc., 1392 (1939).
- [13] Gheorgiu, C. V.: Bull. École Polytechn. Jassy, **2**, No 1, 141 (1947).
- [14] Gilman, H.: Organic Chemistry New York. John Wiley et Sons. Sec. ed. **I**, 473 (1948).
- [15] Gilman, H.: Organic Chemistry New York. John Wiley et Sons. Sec. ed. **I**, 456 (1948).
- [16] Hauser, J.; R. Kuhn. E. Kuhn: Z. Phys. Chem., B **29**, 417 (1935).
- [17] Hendricks, S. B., O. R. Wulf, E. G. Hilbert, U. Liddel: J. Am. Chem. Soc., **58**, 1929 (1936)

- [18] Haddov, A., R. J. C. Harris., G. A. R. Kon, E. M. F. Roe: Phys. Trans. Roy. Soc. (London), A **241**, 167 (1948).
- [19] Jensen, K. A., Bang N. Hofman: Liebig's Ann., **547**, 106 (1941).
- [20] Kahovec, L.: Acta Phys. Austriaca; **1**, 307 (1948).
- [21] Kistiakowsky, G. B., W. R. Smith: J. Am. Chem. Soc., **57**, 269 (1935).
- [22] Lewis, G. N., T. T. Magel, D. Lipkin: J. Am. Chem. Soc., **62**, 2973 (1940).
- [23] Madelung, W., O. Wilhelmy: Ber., **57**, 237 (1929).
- [24] Manchot, W., J. R. Furlong: Ber., **42**, 3030 (1909).
- [25] Olson, A. R.: Trans. Faraday Soc., **27**, 69 (1931).
- [26] Pauling, L.: Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe, **3**, 203 (1939).
- [27] Pauling, L.: Helv. Chim. Acta., **32**, 2241 (1949).
- [28] Thomas, M. H., F. E. W. Wetmore: J. Am. Chem. Soc., **36**, 136 (1941).
- [29] Wiegand, Chr., E. Merkel: Liebig's Ann., **549**, 175 (1941).
- [30] Wright, G. F.: J. Am. Chem. Soc., **57**, 1993 (1935).